

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-212467

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)10月24日
 C 09 D 3/727 6516-4 J
 C 08 J 5/04 6617-4 F
 5/24 6617-4 F
 // C 08 F 299/02 8118-4 J 審査請求 有 発明の数 3 (全 9 頁)

⑮ 発明の名称 型内被覆組成物

⑯ 特 願 昭59-233366

⑰ 出 願 昭59(1984)11月7日

優先権主張 ⑱ 1984年4月5日 ⑲ 米国 (U S) ⑳ 597149

㉑ 発 明 者 デビッド エス コブ アメリカ合衆国44240オハイオ州セント ベリルドラ イ
 ルディック ブ 717

㉒ 出 願 人 ゼンコーブ インコー アメリカ合衆国44329オハイオ州アクロン ゼネラルスト
 ポレーテッド リート 1

㉓ 代 理 人 弁理士 佐々井 弥太郎 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称 型内被覆組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 少なくとも2つのアクリレート基及び約
 500～1500の重量平均分子量を有する エポキ
 シ基盤の少なくとも1種の重合可能なオリゴマー
 100重量部、

(b) 少なくとも1種の共重合可能なエチレン
 性不飽和モノマー約 80～160 重量部、

(c) $-CO-$ 基及び $-NH_2$ 、 $-NH-$ 及び \diagup 又はOH
 基を有する少なくとも1種の共重合可能なモノエ
 チレン性不飽和化合物約 10～120 重量部、

(d) 酸価約 1.5～4 を有するカルボキシル化
 ポリビニルアセテート約 20～90 重量部、

(e) 少なくとも10個の炭素原子を有する脂
 肪酸の亜鉛塩少なくとも1種、約 0.2～5 重量部、

(f) 過酸化物開始剤用の少なくとも1種の促
 進剤約 0.01～1.0 重量部、

(g) 導電性カーボンブラック約 5～30重量部、

(h) 充填剤約 50～155 重量部、

(i) 約 250～5000の重量平均分子量を有し、
 2個のアクリレート基を有する少なくとも1種の
 ポリオキシアルキレングリコールオリゴマーであ
 る共重合可能又は共に硬化可能であるジアクリレ
 ート化合物、

(j) 重量平均分子量約 250～1000を有する少
 なくとも1種の共重合可能なトリ又はテトラック
 リレートからなり、

(i) 及び (j) の合計が約 5～120 重量部であ
 り (i) の (j) に対する重量比が約 10:1～約 1:10で
 あり、

(k) 少なくとも10個の炭素原子を有する脂肪
 酸のカルシウム塩少なくとも1種、約 0.2～5 重
 量部、

を含む熱硬化性被覆組成物として有用な組成物。

2. 追加的に少なくとも1種の有機フリーラジカ
 ル過酸化物開始剤を重合可能なエチレン性不飽和
 化合物に基づき約 5重量%迄の量で含有している
 特許請求の範囲第1項の組成物。

3. (h) が滑石である特許請求の範囲第1項の組

成物。

4. (a) が液体ビスフェノールAエポキシ樹脂のジアクリレートエステルであり、(b) がスチレンであり、(c) がヒドロキシプロピルメタクリレートであり、(e) がステアリン酸亜鉛であり、(f) がコバルトオクトエートであり、(h) が滑石であり、(i) がポリオキシエチレングリコールジメタクリレートの分子量約 770を有するものであり、(j) がトリメチロールプロパントリメタクリレートであり、(k) がステアリン酸カルシウムである特許請求の範囲第1項の組成物。

5. 約 10 ~ 75 重量% のガラス繊維を含有している成形された熱硬化性ポリエステル又は熱硬化性ビニルエステル樹脂ガラス繊維組成物を加圧下に熱硬化性型内被覆組成物で、上記型内被覆組成物を硬化させ上記成形されたガラス繊維組成物上に密着性の被覆を成形するに十分な時間十分な温度に於いて型内被覆する方法に於いて、上記型内被覆組成物が、

(a) 少なくとも2つのアクリレート基及び約

500 ~ 1500 の重量平均分子量を有するエポキシ基盤の少なくとも1種の重合可能なオリゴマー 100重量部、

(b) 少なくとも1種の共重合可能なエチレン不飽和モノマー約 80 ~ 100 重量部、

(c) $-CO-$ 基及び $-NH_2$ 、 $-NH-$ 及び/又はOH基を有する少なくとも1種の共重合可能なモノエチレン性不飽和化合物約 10 ~ 120 重量部、

(d) 酸価約 1.5 ~ 4 を有するカルボキシル化ポリビニルアセテート約 20 ~ 90 重量部、

(e) 少なくとも 10 個の炭素原子を有する脂肪酸の亜鉛塩少なくとも1種、約 0.2 ~ 5 重量部、

(f) 過酸化物開始剤用の少なくとも1種の促進剤約 0.01 ~ 1.0 重量部、

(g) 導電性カーボンブラック約 5 ~ 30 重量部、

(h) 充填剤約 50 ~ 155 重量部、

(i) 約 250 ~ 5000 の重量平均分子量を有し、2 個のアクリレート基を有する少なくとも1種のポリオキシアルキレングリコールオリゴマーである共重合可能又は共に硬化可能であるジアクリレ

ート化合物

(j) 重量平均分子量約 250 ~ 1000 を有する少なくとも1種の共重合可能なトリ又はテトラアクリレートからなり、

(i) 及び (j) の合計が約 5 ~ 120 重量部であり (i) の (j) に対する重量比が約 10 対 1 ~ 約 1 対 10 であり、

(k) 少なくとも 10 個の炭素原子を有する少なくとも1種の脂肪酸のカルシウム塩約 0.2 ~ 5 重量部、

及び重合可能なエチレン性不飽和物に基づき約 5 重量%迄の量の少なくとも1種の有機フリーラジカル過酸化物開始剤、
からなる方法。

6. (h) が滑石を含む特許請求の範囲第5項に記載の方法。

7. (a) が液体ビスフェノールAエポキシ樹脂のジアクリレートエステルであり、(b) がスチレンであり、(c) がヒドロキシプロピルメタクリレートであり、(e) がステアリン酸亜鉛であり、(f)

がコバルトオクトエートであり、(h) が滑石であり、(i) がポリオキシエチレングリコールジメタクリレートの分子量約 770を有するものであり、(j) がトリメチロールプロパントリメタクリレートであり、(k) がステアリン酸カルシウムである特許請求の範囲第5項に記載の方法。

8. 約 10 ~ 75 重量% のガラス繊維を含有している成形された熱硬化性ポリエステル又は熱硬化性ビニルエステル樹脂ガラス繊維組成物上に型内被覆されている密着性の熱硬化性型内被覆組成物からなる積層物に於いて、上記型内被覆組成物が、

少なくとも2つのアクリレート基及び約 500 ~ 1500 の平均分子量を有するエポキシ基盤の少なくとも1種の重合可能なオリゴマー 100重量部、

少なくとも1種の共重合可能なエチレン不飽和モノマー約 80 ~ 160 重量部、

$-CO-$ 基及び $-NH_2$ 、 $-NH-$ 及び/又はOH基を有する少なくとも1種の共重合可能なモノエチレン性不飽和化合物約 10 ~ 120 重量部、

(1) 約 250~5000の重量平均分子量を有し、2個のアクリレート基を有する少なくとも1種のポリオキシアルキレングリコールオリゴマーである共重合可能又は共に硬化可能であるジアクリレート化合物

(11) 重量平均分子量約 250~1000を有する少なくとも1種の共重合可能なトリ又はテトラアクリレートの反応生成物、但し、

(1) 及び (11) の合計が約 5~120 重量部であり (1) の (11) に対する重量比が約 10 対 1 ~ 約 1 対 10 であり、

及びこれと混合して、

酸価約 1.5~4 を有するカルボキシル化ポリビニルアセテート約 20 ~ 90 重量部、

少なくとも 10 個の炭素原子を有する脂肪酸の亜鉛塩少なくとも1種、約 0.2~5 重量部、

少なくとも10個の炭素原子を有する脂肪酸のカルシウム塩少なくとも1種、約 0.2~5 重量部、

導電性カーボンブラック約 5~30重量部、

充填剤約 50 ~ 155 重量部、

を一緒にすることを要しないポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂 (FRP) などの成形されたガラス繊維強化熱硬化プラスチックを型内被覆するのに有用な熱硬化性型内被覆組成物に関するものである。

(従来の技術)

本発明は米国特許第4414173と関連している。

圧縮成形熱硬化ガラス繊維強化ポリエステル (FRP) 成形品の主要な欠陥はビット (毛穴)、細孔、表面の割れ、波、及びひけなどの表面欠陥である。米国特許 4081578の型内被覆方法は第二の成形操作に於いて、FRPの上に低粘度熱硬化成形によってこれらの欠陥を一般的に克服している。米国特許 4081578に記載された組成物は、遊離ヒドロキシル並びに室温で反応するイソシアネート基を含有し、限られた保存寿命 (1.5 時間) を生じている。使用にあたっては反応成分が別に保存され、適用直前のみ一緒にされる。

(発明が解決しようとする問題点)

このことは二重のポンプ送り装置と正確な計量

合んでいる上記積層物。

9. 上記型内被覆組成物中で上記充填剤が滑石を含む特許請求の範囲第8項に記載の積層物

10. 上記型内被覆組成物中で上記エポキシ基盤のオリゴマーが液体ビスフェノールAエポキシ樹脂のジアクリレートエステルであり、上記エチレン性不飽和モノマーがスチレンであり、上記モノエチレン性不飽和化合物がヒドロキシプロピルメタクリレートであり、上記(1)共重合可能又は共に硬化することの出来るジアクリレート化合物が分子量約770を有するポリオキシエチレングリコールジメタクリレートであり、上記(11)トリ又はテトラアクリレートがトリメチロールプロパントリメタクリレートであり、上記充填剤が滑石であり、上記亜鉛塩がステアリン酸亜鉛であり、上記カルシウム塩がステアリン酸カルシウムである特許請求の範囲第8項に記載の積層物

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は通常使用直前に2又はそれ以上の成分

装置を必要とし、このことはコストを増加し系の複雑さを増す。単一成分被覆はこのように重要な意義のある利点を与える。しかも導電性カーボンブラックはイソシアネートを基にした型内被覆組成物中ではよく分散されず、型内被覆の役そしてそのあとの静電塗装に於いて、均一な塗料膜を得ることが困難である。

従って本発明の目的は、上に述べた困難を避け、一成分被覆組成物でFRP成形物を型内被覆する方法を提供することである。

本発明の別の目的は、FRP成形物を型内被覆するのに適した組成物を提供することである。

本発明の目的は更に、1成分型内被覆組成物で型内被覆されている密着性の被覆を有する硬化されたFRP成形品を提供することである。

これら及び他の本発明の目的及び利点は、次の詳細な記載及び実施例から当業者には明らかになるであろう。

(問題を解決する為の手段)

本発明は、以下の遊離基開始1成分熱硬化性組

成物を使用してF R P成形品が型内被覆出来る。

(a) 少なくとも2つのアクリレート基及び約500～1500の重量平均分子量を有するエポキシ基盤の少なくとも1種の重合可能なオリゴマー100重量部、

(b) 少なくとも1種の共重合可能なエチレン不飽和モノマー約80～160重量部、

(c) $-CO-$ 基及び $-NH_2$ 、 $-NH-$ 及び \diagup 又はOH基を有する少なくとも1種の共重合可能なモノエチレン性不飽和化合物約10～120重量部、

(d) 酸価約1.5～4を有するカルボキシル化ポリビニルアセテート約20～90重量部、

(e) 少なくとも10個の炭素原子を有する脂肪酸の亜鉛塩少なくとも1種、約0.2～5重量部、

(f) 過酸化剤開始剤用の少なくとも1種の促進剤約0.01～1.0重量部、

(g) 導電性カーボンブラック約5～30重量部、

(h) 充填剤約50～155重量部、

(i) 約250～5000の重量平均分子量を有し、2個のアクリレート基を有する少なくとも1種の

ポリオキシアルキレングリコールをもとにしたオリゴマーである共重合可能又は共に硬化可能であるジアクリレート化合物

(j) 重量平均分子量約250～1000を有する少なくとも1種の共重合可能なトリ又はテトラアクリレートからなり、

(i) 及び (j) の合計が約5～120重量部であり (i) の (j) に対する重量比が約10対1～約1対10であり、

(k) 少なくとも10個の炭素原子を有する脂肪酸のカルシウム塩少なくとも1種、約0.2～5重量部からなる熱硬化性被覆組成物として有用な組成物。

有機フリーラジカル過酸化剤開始剤は組成物中で重合可能なエチレン性不飽和物質の重量に基づき、約5重量%迄の量、好ましくは2重量%迄の量で使用される。

組成物は良く流動し、過酸化剤を含有しているときでさえ約1週間適している。これは短時間で成形できる。生じる熱硬化性被覆は異なるF R P

基質に対し良好な密着性を示し多くの塗料仕上げを受け入れ、下塗剤の必要を無くしている。

またカーボンブラックは組成物全体に良く分散し、硬化の後に静電的にスプレー塗装できる型内被覆を与え、均一の塗料被覆又はフィルムを与える。本発明の被覆はそのうえ、一般に静電塗装の前に導電性の下塗剤で型内被覆を下塗りする任意の後の段階を無くすものである。

本発明の型内被覆組成物は、上記の米国特許4414173に示されたものと比較して、改良された硬度及び溶媒に対する抵抗性を与える。

(a) 少なくとも2個のアクリレート(メタクリレート又はエタクリレート)基を有する重合可能なエポキシ基盤のオリゴマーは次の様にして作られる。アクリル酸、メタクリル酸又はエタクリル酸及びその他をビスフェノールAエポキシ、テトラブロモビスフェノールAエポキシ、フェノール性ノボラックエポキシ、テトラフェニロールエタンエポキシ、ジシクロアリファチックエポキシなどのエポキシ基盤オリゴマーと反応させることに

よって作られる。これらのエポキシ基盤のオリゴマーの混合物も使用できる。これらの物質のうちジアクリレート末端ビスフェノールAエポキシオリゴマーを使用するのが好ましい。これらは、重量平均分子量約500～1500を有する。これらの物質は良く知られている。更にこれらの物質を知るためには、「ヒートレゾスタントビニルエステルレジン」M.B.ラウニキティス、テクニカルフリティン、SC:116-76、シェルケミカルカンパニー1976年6月及びシェルケミカルカンパニーテクニカルフリティンSC:16-76及びSC:60-78を参照されたい。

(b) 共重合可能なエチレン性不飽和モノマーは、重合可能なオリゴマーと共重合しそして架橋するために利用するが、スチレン(好ましい)、アルファメチルスチレン、ビニルトルエン、イソブチルスチレン、クロロスチレン、メチルメタクリレート、ジアリルフタレート(ジエチレン又はメチルメタクリレートなど)、トリアリルシアマレート、トリアリルイソシアマレート、ジビニルベン

ゼン、メチルアクリレート、など及びこれらの混合物を含む。不飽和モノマーは重合可能なエポキシ基盤オリゴマー 100重量部に対し、約 80 ~ 160 重量部で使用される。

(c) 更に共重合し架橋し生じる被覆の硬度を改良させるために、型内被覆組成物中に C=O 基を有するそして NH₂、-NH- 及び / 又は OH 基を有するモノエチレン性不飽和化合物を使用する。そのようなモノマー化合物の例はヒドロキシプロピルメタクリレート（好ましい）、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシエチルクロトネート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシポリオキシプロピレンアクリレート、ヒドロキシポリオキシプロピレンメタクリレート、ヒドロキシポリオキシエチレンメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、など、及びこれらの混合物である。これらの化合物は重合可能なエポキシ基盤のオリゴマー 100重量部当たり

約 10 ~ 120 重量部の量で使用される。

(d) 塗料付着及び型内被覆基質に対する硬度を改良するために型内組成物中にカルボキシル化ポリビニルアセテートが使用される。カルボキシル化ポリビニルアセテートは酸価約 1.5 ~ 4 を有する。カルボキシル化ポリプロピルアセテートは重合可能なエポキシ基盤オリゴマー 100重量部に対し、約 20 ~ 90 重量部の量で使用される。

(e) 又少なくとも 10 個の炭素原子を有する脂肪酸の亜鉛塩が型内被覆組成物中に使用され、澱型剤として及び 2 次的な硬化促進剤として作用するようにみえる。脂肪酸は良く知られている。「オルガニックケミストリー」フィーサーアンドフィーザー、BCヘルスアンドカンパニーボストン 1944 88, 311 ~ 390, 398 及び 401 頁を参照。及び「ハックスケミカルディクショナリー」、グラント、マックグロウヒルカンパニー、ニューヨーク 1969 261 頁を参照。脂肪酸の亜鉛塩の混合物が使用される。亜鉛塩の幾らかの例はパルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛などである。ステ

アリン酸亜鉛などの飽和脂肪酸の亜鉛塩を使用するのが好ましい。また「ウィットティントンズディクショナリーオブプラスチック」、ウィットティントン、テクノパブリッシングカンパニーインコーポレーテッド、スタンフォード、コネチカット、1968 35 頁 102 及び 261 頁を参照。亜鉛塩は、重合可能なエポキシ基盤オリゴマー 100重量部に対し約 0.2 ~ 2 重量部の量で使用される。

(f) 促進剤が過酸化物開始剤に対して使用され、乾燥剤例えばコバルトオクトエート（好ましい）などの物質である。他の使用できる物質は、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸鉛、ナフテンサンコバルト、ナフテン酸マンガンである。リレン酸の可溶性 Co、Mo 及び Pb 塩を使用できる。促進剤混合物を使用できる。促進剤は重合可能なエポキシ基盤オリゴマー 100 重量部当たり約 1.01 ~ 100 重量部の量で使用される。

(g) 導電性カーボンブラックは型内被覆組成物中に重合可能なエポキシ基盤オリゴマー 100 重量部当たり約 5 ~ 30 重量部の量で使用される。

(h) 型内被覆組成物中に重合可能なエポキシ基盤オリゴマー 100重量部当たり約 50 ~ 155 重量部の量で充填剤が使用される。充填剤の例は、年度、MgO、Mg(OH)₂、CaCO₃、シリカ、珪酸カルシウム、雲母、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、滑石、水和シリカ、炭酸マグネシウム及びこれらの混合物である。充填剤は微粉砕されるべきである。これらの充填剤のうち滑石が好ましい。充填剤は成形中に望まれる粘度と流動性を型内組成物に与えることが出来、そして又生じる熱硬化型内被覆に望まれる物理的な性質に寄与する。充填剤は又付着性を改良する。しかし高い含量の充填剤を使用するのは注意が必要である。なぜならこれは高い粘度を与え、流動性と取り扱いの困難を生じるからである。

(i) 更に型内被覆組成物中に重量平均分子量約 250 ~ 約 5000 を有し 2 個のアクリレート基を有する少なくとも 1 種のポリオキシアルキレン基盤のオリゴマーである、共重合可能な又は共に硬化することの出来る、ジアクリレート化合物が使用され

る。このジアクリレート化合物の例にはトリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールシメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールシメタクリレート、又はポリオキシエチレングリコールシメタクリレート（好ましい）、ポリプロピレングリコールシメタクリレート、ポリエチレンプロピレングリコールジアクリレートなど、及びこれらの混合物が含まれる。これらのアクリレート類は、例えばポリプロピレンエーテルグリコールなどのポリオキシアルキレングリコールをアクリル酸などと反応させるか、又はエステル交換によって造られる。

(j) 又型内被覆組成物中に塗料接着性に悪影響を与えることなしに硬度を改善するために重合可能なトリ又はテトラアクリレート例えばアクリル及びノ又はメタクリル酸とグリセロールトリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエ

リスリトールなどのトリオール又はテトラオールとの反応生成物などが使用される。これらの物質は又エステル交換例えばエチルアクリレートとポリオール類のエステル交換によっても得られる。他のポリオール類も使用される。例えばこれらのポリオール類のエチレンオキサイド及びノ又はプロピレンオキサイド付加物例えば1,2,3-トリ(2-ヒドロキシプロポキシ)プロパン("GP-260"分子量約260、タウケミカルカンパニー)、"プルラコール" PEP-650 (ペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加物、当量が約148.1、BASFワイアンドット)、"プルラコール" PT340 (トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイドアダクト、当量が約101.1、BASFワイアンドット)など、及びこれらの混合物である。これらのアクリレートの幾つかの例は、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート（好ましい）、などである。これらのトリ及びテトラ

アクリレートの混合物を使用できる。これらのアクリレートは、約250~1000の重量平均分子量を有している。

(i) と (j) の合計は重合可能なエポキシ基盤オリゴマー100重量部当たり役5~120重量部であり、(i) の (j) に対する重量比は約10:1~1:10である。

これらの反応性のポリアクリレートの幾つかの例は、不飽和酸及びアルコールを反応することによって造られるのでこれらは幾らかのOHおよびノ又はCOOH基を有する。

上のアクリレート化合物類は型内被覆の硬度を改良し、脆さを減少するように見える。

(k) 少なくとも10個の炭素原子を有する脂肪酸のカルシウム塩を重合可能なエポキシ基盤のオリゴマー100重量部に対し約0.2~5重量部のカルシウム塩の量で型内被覆組成物に離型剤として使用され、硬化の速度を制御する。脂肪酸は良く知られている。脂肪酸のカルシウム塩の混合物を使用できる。カルシウム塩の幾らかの例は、ステアリ

ン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、などである。飽和脂肪酸のカルシウム塩、例えばステアリン酸カルシウムを使用するのが好ましい。

過酸化物などの有機フリーラジカル又はフリーラジカル発生開始剤（触媒）はエチレン性不飽和オリゴマー及びエチレン性不飽和オリゴマー類及び他のエチレン性不飽和物質の重合、共重合及びノ又は、架橋を触媒するのに使用される。フリーラジカル開始剤の例には、第3級ブチルパーベンゾエート、ジアルキルフタレート中の第3ブチルパーオクトエート、ジメチルフタレート中のジアセチルパーオキシド、ジベンジルパーオキシド、ジブチルフタレート中のジ(p-クロロベンゾイル)パーオキシド、ジブチルフタレートとジ(2,4-ジクロロベンゾイル)パーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロキサンノンパーオキシド、ジブチルフタレート中のシクロヘキサノンパーオキシド、3,5-ジヒドロキノン-3,4-ジメチル-1,2-ジオキサシク

ロベンタン、*t*-ブチルパーオキシ (2-エチルヘキサノエート)、カプリルルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-(ヘンゾイルパーオキシ)ヘキサン、1-ヒドロキシシクロヘキシルヒドロパーオキシド-1、*t*-ブチルパーオキシ (2-エチルブチレート)、2,5-ジメチル-2,5-ビス (*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、クミルヒドロキシパーオキシド、ジアセチルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、3,5-ジヒドロキシ-3,5-シメチル-1,2-オキサシクロペンタン、及び 1,1-ビス (*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなど、及びこれらの混合物が含まれる。異なる分解速度及び時間を利用するのには開始剤の混合物を使用することが望ましい。使用するのに好ましい開始剤は、*t*-ブチルパーベンゾエートである。過酸化物開始剤は禁止剤の効果を克服しそしてエチレン性不飽和物質の架橋又は硬化を生じるのに十分な量で使用されるべきである。一般に過酸化物開始剤は型内被覆組成物中に使用されるエチレン不飽和物質

を使用するのは望ましくない。

取り扱いを容易にするためにカルボキシル化ポリビニルアセテートのような物質をスチレンのような反応性モノマーに溶解することが出来る。オリゴマーの粘度はスチレンなどによる希釈によって減少することが出来る。型内組成物の成分は、容易に混合され金型に容易にポンプ送りされ注入され得るように環境温度、室温、又は重合温度より低い温度で容易に混合され取り扱われるべきである。成分は混合前、又は混合の間に温められるか、又は加熱され、十分な混合分散又は溶解を容易にするために段階に分けて混合される。又成分の多くを十分に混合し、触媒を含んでいる残りを別々に混合し、そして両方を混合されるべきミキシングヘッドにポンプで送り、次ぎに金型に注入することが出来る。過酸化物開始剤又は触媒によって型内組成物は約1週間の室温 (25℃) における保存寿命を示し、開始剤なしではこれは室温で数ヶ月の保存寿命を示す。開始剤は好ましくは組成物に加えられ、成形直前にこれと十分に混合

の重量に基づき約5重量%まで、好ましくは約2重量%迄の量で使用される。

上記の不飽和物質は従って硬化 (例えば重合、共重合、及び/又は架橋) したときに熱硬化組成物を与えるのに十分な量で使用される。

早すぎるエチレン性組成物のゲル化を防ぐために、そして禁止剤の改良された保存寿命又は保存性を与えるために組成物に望ましい量の禁止剤が加えられるか、又は使用前に原料に与えられる。禁止剤の例はヒドロキノン、ベンゾキノン、*p*-*t*-ブチルカテコールなど、及びこれらの混合物である。

型内組成物は追加的任意付加的に他の離型剤、劣化防止剤、紫外線吸収剤、パラフィンワックス、固体のガラス又は樹脂微小球、増粘剤、低収縮添加物などと一緒にコンパウンド化出来る。これらのコンパウンド成分は、満足な結果を与えるのに十分な量で使用されるべきである。本発明の型内組成物中にブタジエンスチレンブロック共重合剤又は脂肪族アルコールホスフェートのような物質

される。

型内被覆組成物に全ての成分は乾燥して保つか、最小量の水分を有するように保つか、又は水含量が、再現可能な結果を得、細孔形成を防ぐように制御されたものであるべきである。

型内組成物の成分の混合は十分なものであるべきである。射出成形又は圧縮成形、トランスファー成形又は他の成形装置又は機械を型内被覆に使用することが出来る。成形装置及び方法は、米国特許第4076780、4076788、4081578、4082486、4189517、4222929、4245006、4239796、4239808、及び4351735にみる事が出来る。又ブローニンググアオブザサードセカンドアニユアルコンファレンスレインフォーストプラスチックス/コンポジッツインスチチュート "SPI ワシントン 1977年2月グリフアップ等セクション2-1、1~3頁及び"33rd アニユアルカンファレンス 1978 レインフォーストプラスチックス/コンポジッツインスチチュート、ザソサエティーオブザプラスチックインダストリーズインコーポレーテッド "SPI オン

ジナ、セクション14-B1〜7頁を参照。型内被覆組成物は、基質に適用することが出来、約290〜310°F(143.3-154.4℃)の温度で硬化され、そして約1000psi(70.3 kg/cm²)の圧力で約0.5〜3分間硬化される。

本発明の方法及び製品は、グリル及びヘッドランプ装置、デッキフード、フェンダー、トアパネル及び屋根などの自動車部品の製造、並びに食品の皿、電機製品及び電機部品、家具、機械のカバー及び、カード、浴室部品、構造パネルなどの製造に使用できる。型内被覆組成物が適用されるガラス繊維強化熱硬化プラスチック(FRP)例えばポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂、及びガラスファイバー組成物の基質は、シート成形コンパウンド(SMC)又はバルク成形コンパウンド(BMC)又は他の熱硬化性FRP材料並びに高強度成形コンパウンド(HMC)又ははシックモルディングコンパウンドである。

FRP基質は約10〜75重量%のガラス繊維を含有することが出来る。SMCコンパウンドは通常約

25〜30重量%のガラス繊維を含有する。一方HMCコンパウンドは約55〜60重量%のガラス繊維を含有できる。ガラス繊維強化熱硬化プラスチック(FRP)基質は、剛性又は半剛性(ポリエステル中のアジペート基のような柔軟性にする部分を含有することが出来る。)であり得る。基質は又他の柔軟化ポリマー、エラストマー及びブラストマー例えばスチレンブタジエンブロック共重合体を含有できる。

不飽和ポリエステルガラス繊維熱硬化物は、モダンプラスチックエンスaikロベディア1975-1976,1975年10月,52巻No.104マクロウヒルインコーボレーテッド、ニューヨーク、61,62及び105〜107頁“モダンプラスチックエンスaikロベディア”1979-1980,1979年10月56巻No.104,55,56,58,147,及び148頁及び“モダンプラスチックエンスaikロベディア”1980-81,1980年10月57巻No.104,59,60及び151-153頁マクロウヒルインコーボレーテッド、ニューウーヨーク、ニューヨークに示されるように知られている。ビニルエステ

ル樹脂についての情報はシェルケミカルカンパニーテクニカルフリティン(上記)を参照されたい。

本発明の組成物は良好なポンプ送り性状と金型内での流動性を示す。これらは300°F(148.9℃)において、50〜90秒も低い急速硬化を与え得る。又これらは塗料への良好な付着を示し、きずを被覆する為の型内被覆としてのみならず、静電塗装のための良好な導電性被覆としても、又可溶アクリル系ラッカー、アクリル系分散ラッカー、水により運ばれるアクリルエナメル、高濃度固体溶液アクリルエナメル類、アクリル系非水性分散液及びウレタンなどの殆どの塗料仕上げの為の下塗り剤として使用できる。

次の実施例はもっと詳細に本発明を説明するのに役立つであろう。実施例に於いて、量部は他に示されていないければ、重量部である。

実施例

型内被覆組成物

材料	重量部
LP-40A	75.0
スチレン	32.0
ヒドロキシプロピルメタクリレート	30.0
トリメチロールプロパン	
トリメタクリレート	12.0
ポリオキシエチレングリコール600	
ジメタクリレート分子量約770, C ₃₆ H ₆₆ O ₁₇	3.0
スチレン中の2%ベンゾキノン	8.0
A 上の全てをよく混合した。	
ステアリン酸亜鉛	0.90
ステアリン酸カルシウム	1.35
コバルトオクトエート	
(鉱油中のコバルトとして12%)	0.12
B Zn, Ca及びCo材料をAに加えよく混合する。	

カーギル樹脂 (Cargill Resin) 1570
 (液体ビスフェノール A エポキシ樹脂の非揮発性ジアクリレートエステル、カーギルコーポレーション)
 85.0
 C 1570をAとBに加えよく混合する。
 D A,B,C に
 バルカン XC-72R (N472導電性カーボンブラック、カボットコーポレーション) 10
 及び
 ミルトロン RSC 滑石 (水和珪酸マグネシウム、サイプラスインダストリアル ミネラルズコーポレーション) 80
 をブレンドする。

型内被覆組成物のブルックフィールド粘度は、
 86° F (30.0°C) #7スピンドル 100 rpm で 14,800 cps であった。

230° F (110.0°C) に於ける全型内被覆組成物に対するゲル時間、分/ピーク温度 F

1 部 TBPB/100部の型内被覆組成物

----13.1/374° F (190.0°C)

1.5 部 TBPB/100部の型内被覆組成物

---8.3/358° F (181.1°C)

TBPB (第3ブチルパーベンゾエート)

LP-40A - ベークライト LP-40A-40 重量%カルボキシル化ポリビニルアセテート、酸価 No. 2.3-2.7 スチレン中、粘度 25°C で 5,000センチポイズ、比重 25/25°C で 0.997、固化温度 -30°C で、貯蔵安定性 120° F (48.9°C) で >30日、ユニオンカーバイド、型内で SMC (FRP) 基質上で型内被覆組成物を 300° F (148.9°C) で 1000 psi に於いて 60 秒硬化したとき、被覆 (1.5 mil の厚み) の試験を行なった際次の性質が得られた。

鉛筆硬度 約 75° F (23.9°C) F ~ H
 鉛筆硬度 約 290-300° F 3B
 (143.3~148.9°C)

溶媒抵抗性 (擦り試験、被膜を擦り取る)

メチルエチルケトン 良好

塩化メチレン 良好

ランスバークメーター試験 165+

(スケールのトップ)

比較のため、カルボキシル化ポリビニルアセテートの代わりにポリビニルアセテートを使用し、全てのトリメチロールプロパントリメタクリレートを等しい量のポリオキシエチレングリコール 600 ジメタクリレートで置き換えた同様の型内被覆組成物は SMC (FRP) 基質上での型内被覆の後次の結果を与えた。

鉛筆硬度 約 75° F (23.9°C) F

鉛筆硬度 約 290-300° F 3B

(143.3~148.9°C)

溶媒抵抗性 (擦り試験)

メチルエチルケトン かなり良

塩化メチレン 不良

ランスバークメーター試験 165+

(導電性)

* ASTM D3363-74 (1980 年再承認)

6B-5B-4B-3B-2B-B-HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H

より柔らかい

より堅い

出願人 ゼンコープ・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 佐々井弥太郎

(他 1 名)

